





Hydrosoluble copolymers and their use as building material auxiliaries

Patent number: EP0214454
Publication date: 1987-03-18
Inventor: LANGE WERNER DR; HOHL FRANK; SZABLIKOWSKI
KLAUS DR
Applicant: WOLFF WALSRÖDE AG (DE)
Classification:
- **international:** C08F220/56; C08F226/02; C08F220/06; C04B24/26
- **european:** C04B24/16; C04B24/26V; C04B28/02; C08F220/06;
C08F220/56; C08F226/02
Application number: EP19860110675 19860801
Priority number(s): DE19853529095 19850814

Also published as:

 US4727116 (A1)
 EP0214454 (A3)
 DE3529095 (A1)
 EP0214454 (B1)

Cited documents:

 EP0044508

Report a data error here

Abstract not available for EP0214454

Abstract of corresponding document: **US4727116**

The present invention relates to new water-soluble copolymers based on acrylic acid derivatives and their use as building material auxiliaries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 86110675.5

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 F 220/56**
C 08 F 226/02, C 08 F 220/06
C 04 B 24/26

⑱ Anmeldetag: 01.08.86

③① Priorität: 14.08.85 DE 3529095

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR IT NL

⑦① Anmelder: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft**
Postfach
D-3030 Walsrode 1(DE)

⑦② Erfinder: **Lange, Werner, Dr.**
Im Heidfeld 18
D-2722 Visselhövede(DE)

⑦② Erfinder: **Höhl, Frank**
Brochdorf 52
D-3044 Neuenkirchen(DE)

⑦② Erfinder: **Szablikowski, Klaus, Dr.**
Claudiusstrasse 5
D-3030 Walsrode 1(DE)

⑦④ Vertreter: **Zobel, Manfred, Dr. et al,**
c/o BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung
Bayerwerk
D-5090 Leverkusen(DE)

⑤④ **Wasserlösliche Copolymerisate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.**

⑤⑦ **Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche Copolymerisate auf Basis von Acrylsäurederivaten und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.**

0214454

Wolff Walsrode AG

3030 Walsrode-Bomlitz

Str/Ke-c

5

10 Wasserlösliche Copolymerisate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel

15 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche Copolymerisate auf Basis von Acrylsäurederivaten und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

20 Das Verlegen von Nutzfußboden, z.B. Holzparkett, Fliesen oder Kunststoff-Fußbodenbelägen, kann nur auf horizontalen und absolut ebenen Fußboden-Oberflächen erfolgen. Bei der Erstellung von Gebäuden werden im Rohbau jedoch nur unebene Betonoberflächen erhalten, so daß aus diesem Grund üblicherweise auf diese unebenen Betondecken zunächst ein
25 Estrich aufgebracht werden muß.

Während früher zur Herstellung der erforderlichen horizontalen und ebenen Oberflächen Estriche aus Gußasphalt, Zement oder Magnesit verwendet wurden, deren Aufbringen, Nivellieren und Glätten einen beträchtlichen Arbeitsaufwand mit sich brachte, sind seit einiger Zeit auch Mörtelmischungen bekannt, die nach Zugabe von Wasser eine fließ- und pumpfähige Konsistenz aufweisen und sich unter dem
30 Einfluß der Schwerkraft wie eine Flüssigkeit auf den unebenen Fußboden selbst nivellieren und glätten.
35

0214454

5 So ist aus der DE-OS 1 943 634 eine Mörtelmasse bekannt,
die aus Anhydrit, gegebenenfalls Sand, einem Anreger,
einem mit Sulfit oder Sulfonsäure modifiziertem Harz auf
der Basis eines Amino-S-triazins mit mindestens 2 NH_2 -
Gruppen als festigkeitserhöhendem Zusatz, einem Netzmittel
und gegebenenfalls einem Entschäumer besteht. Es handelt
10 sich hierbei um Melaminformaldehydkondensationsprodukte,
die als Betonverflüssiger zugesetzt werden. Durch die
Betonverflüssigung soll eine möglichst leicht pumpfähige
Betonmischung erhalten werden, die extrem gut verfließt
und möglichst schnell aushärtet.

15 Nachteilig bei diesen Produkten auf Melaminformaldehyd-
basis ist, daß ihre Verflüssigung nur ≈ 15 min anhält.

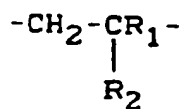
20 Hierzu kommt noch, daß die Anforderungen an ein Verfließ-
mittel in einem selbstnivellierenden Fließestrich grund-
sätzlich anders sind als diejenigen an einen Betonverflüs-
siger. So ist bei einem Verfließmittel für selbstnivellie-
renden Fließestrich ein völlig homogenes Verfließen der
Estrichmasse erforderlich. Insbesondere darf beim Ver-
25 fließen kein Sedimentieren der schwereren Bestandteile
auftreten. Das Verfließhilfsmittel für Betonestrich muß
somit eine gewisse Tragfähigkeit für die Baustoffmischung
aufweisen. Da es auf der Baustelle beim Aufbringen des
Fließestrichs durchaus zu Verzögerungen kommen kann, ist
30 es notwendig, daß das Fließestrichhilfsmittel auch noch
1 Stunde nach dem Zusatz zur Baustoffmischung seine volle
Wirksamkeit behält.

Bei Hilfsmitteln auf Basis von Melaminformaldehydkondensationsprodukten tritt jedoch beim Verfließen eine Sedimentation der schwereren Bestandteile auf. Außerdem ist es nicht möglich, die Fließestrichmischung nach 1 Stunde durch Rühren wieder in einen einwandfrei fließfähigen Zustand zu bringen, so daß ein homogenes Verfließen erreicht wird. Man hat auch versucht, durch Zusatzmittel die Tragfähigkeit zu verbessern. Dies gelingt jedoch nur unvollkommen.

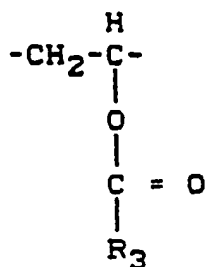
Überraschenderweise gelingt es nun, mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten Verfließhilfsmittel für Baustoffmischungen bereitzustellen, die bereits in niedrigen Mengen zugesetzt, das gewünschte homogene Verfließen von Baustoffmischungen zu Estrichen mit absolut ebener Oberfläche bewirken. Es ist hierbei nicht notwendig, irgendwelche Hilfs- und Zusatzstoffe zuzusetzen, um das homogene Fließen zu erreichen. Besonders vorteilhaft bei diesen erfindungsgemäßen Polymerisaten ist, daß ihre volle Wirksamkeit auch noch 1 Stunde nach Zugabe zur Baustoffmischung erhalten ist.

Gegenstand der Erfindung sind daher wasserlösliche Copolymerisate, die zu

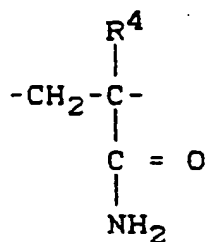
- 1) 5 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% aus Resten der Formel I



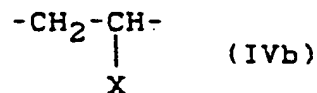
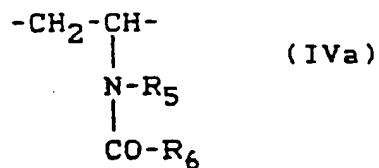
- 2) 0 bis 20 mol-%, vorzugsweise 0 bis 15 mol-% Resten
der Formel II



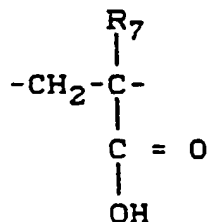
- 3) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 20 bis 50 mol-% Resten
der Formel III



- 4) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 10 bis 40 mol-% Resten
der Formel IVa oder IVb

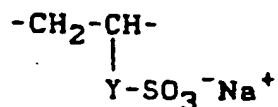


- 5) 2 bis 50 mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 mol-% Resten
der Formel V



0214454

- 6) 5 bis 50 mol-%, vorzugsweise 5 bis 30 mol-% Resten
der Formel VI



- bestehen, wobei die Summe aus 1) bis 6) immer 100 mol-% ergeben muß und deren Verwendung als Baustoff-Hilfsmittel, insbesondere als Verfließhilfsmittel, in selbstnivellierenden Estrichmischungen und Fußbodenausgleichsmassen.

- In den Resten I bis VI der statistisch aufgebauten Polymerisaten bedeuten:

R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

- R_2 eine Alkoxycarbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Ethyloxy-, Isobutyloxy- oder tert.-Butyloxycarbonylgruppe, eine Alkanoyloxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine β -Hydroxyalkoxycarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen,

R_3 eine Methyl- oder eine Ethylgruppe,

R_4 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

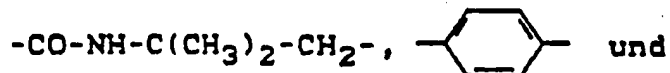
- R_5 und R_6 gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine Methyl-, Ethylgruppe oder können gemeinsam einen Trimethylen- oder Pentamethylenring bilden,

R_7 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

und

5

Y eine kovalente Bindung oder eine Gruppe der Formel



10 X ein Imidazol- oder Carbazolrest.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Polymerisate noch mit niederen, aliphatischen Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit umgesetzt werden, wobei 0,1 bis 1 Mol, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Mol/pro Mol der Reste der Formel III an Aldehyd zugesetzt werden. Das Natriumhydrogensulfit wird vorzugsweise äquimolar zum Aldehyd eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt sind Copolymerisate, die sich von Ethylacrylat, Vinylacetat, Acrylamid, 1-Vinylpyrrolidon-2, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ableiten, sowie Umsetzungsprodukte dieser Copolymerisate mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit.

25 Diese ausgezeichnete Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Copolymerisate als Verfließhilfsmittel in Baustoffmischungen war völlig überraschend, da ähnlich aufgebaute Copolymerisate aus z.B. Acrylamid, AMPS und Vinylpyrrolidon
30 völlig ungeeignet sind.

35

0214454

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in an sich bekannter Weise z.B. durch eine radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung hergestellt werden.

Dabei wird die Polymerisation wie üblich in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur soll zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, liegen.

Die Polymerisation kann durch die üblichen Polymerisationsinitiatoren gestartet werden, z.B. $K_2S_2O_8$, H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 /Isoascorbinsäuregemisch. Pro 100 g Monomere werden in der Regel 1 bis 10 g Polymerisationsinitiator eingesetzt.

Zur Durchführung der Polymerisation werden die Monomeren vorzugsweise mit einer Konzentration im Bereich von 20 bis 40 Gew.-% an Gesamtmonomeren in Wasser gelöst. Zur besseren Verteilung der nicht wasserlöslichen Monomeren kann ein Tensid zugesetzt werden. Da es das Ziel ist, möglichst kurzkettige Polymerisate zu erhalten, werden relativ große Mengen eines Kettenlängenreglers eingesetzt. Hierzu können Hydrochinon, Isopropanol oder weitere geeignete Kettenlängenregler verwendet werden. Nach einer Stickstoffspülung wird die Reaktion gestartet. Die Copolymerisate können auch vorteilhaft mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit umgesetzt werden, um den Anteil an Sulfonsäuregruppen im Fertigprodukt zu erhöhen.

Aus der wäßrigen Lösung kann das erfindungsgemäße Copolymerisat durch Abdestillieren des Wassers oder Ausfällen durch Mischen der Lösung mit einem wassermischbaren orga-

nischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Aceton oder dergleichen isoliert werden. Vorzugsweise wird jedoch die wäßrige Lösung des Reaktionsprodukts direkt, evtl. nach Einstellen einer gewünschten Konzentration, als Verfließhilfsmittel für Estrichmischungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind hervorragend geeignet als Hilfsmittel für Baustoffmischungen. Sie bewirken ein homogenes, gleichmäßiges Verfließen von Estrichmischungen zu einer völlig ebenen, glatten Oberfläche. Besonders vorteilhaft ist, daß diese erfindungsgemäßen Copolymerisate ihre Wirksamkeit auch noch nach 1 Stunde nach Zugabe des Polymerisats zur Baustoffmischung voll beibehalten. Es steht somit ein hervorragendes Verfließmittel für den Einsatz in Estrichmischungen und Fußbodenausgleichsmassen zur Verfügung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Baustoffmischungen, insbesondere Estrichmischungen, auf Basis Zement, Sand und Flugasche, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Verfließhilfsmittel die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten.

Üblicherweise werden zur Formulierung von Fließestrichmischungen des Verfließhilfsmittels, wie z.B. das bekannte Hilfsmittel auf Melaminformaldehydkondensationsproduktbasis in Mengen von 0,4 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Feststoff, eingesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten ist es jedoch möglich, schon bei

0214454

5 einer Einsatzmenge von nur 50 % der bisher üblichen Mengen
ein hervorragendes Verfließen von Estrichmischungen zu
erreichen. Das erfindungsgemäße Verfließhilfsmittel zeigt
daher schon seine volle Wirksamkeit in Mengen von 0,05 bis
1 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf
10 Feststoffe. Die Estrichmischungen sind vorzugsweise auf
Basis von Zement, Sand und Flugasche.

15

20

25

30

35

0214454

Beispiel 1

5

In einem 1 l-Polymerisationskolben mit Rührer, Rückfluß-
kühler und Gaseinleitrohr für Inertgas werden 329 g ent-
ionisiertes Wasser vorgelegt. Danach werden 22,58 g Ethyl-
acrylat zugegeben. Diese Menge entspricht 0,2256 mol
10 Ethylacrylat.

Anschließend werden

15

9,06 g Vinylacetat = 0,1053 mol und
128,3 g 30 %ige wäßrige Acrylamidlösung = 0,5414 mol und
40,07 g 1-Vinylpyrrolidon-2 = 0,3610 mol und
8,67 g Acrylsäure = 0,1203 mol und
62,26 g 50 %ige Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropan-
natriumsulfonat (AMPS) zugegeben.

20

Diese Monomereinsatzmengen entsprechen einer Zusammenset-
zung von

25

15 mol-% Ethylacrylat,
7 mol-% Vinylacetat,
36 mol-% Acrylamid,
24 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2,
8 mol-% Acrylsäure und
10 mol-% AMPS.

30

Als Kettenlängenregler wird Hydrochinon in einer Menge
von 6 g in Form einer 1 %iger Lösung $\hat{=}$ 0,04 %, bezogen auf
die Gesamtmonomereinwaage, eingesetzt. Um eine bessere
Verteilung der nicht wasserlöslichen Monomeren zu er-

35

0214454

reichen, wird eine Lösung des anionischen Tensids Alkyl-
diglykoethersulfat-natriumsalz auf Basis nativer Fett-
alkohole $R-O-(CH_2-CH_2-O)_2-SO_2Na$ Alkyl = 75 - 70 % C_{12}
25 - 30 % C_{14} (Genopol LRO® flüssig) in einer Menge von
3,16 g, in Form einer 1 %igen Lösung = 0,1 % auf die Summe
aus Vinylacetat und Ethylacrylateinwaage zugegeben.

Nach dem Ende der Zugaben wird mit einer Geschwindigkeit
von 350 bis 400 UpM gerührt und es wird mit ca. 10 l/h
Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu
verdrängen. Diese Stickstoffspülung wird während der
gesamten Reaktionszeit beibehalten. Der Restsauerstoff-
gehalt beim Start der Polymerisation liegt vorteilhaft
zwischen 1,2 und 1,8 ppm. Der pH-Wert des Reaktionsge-
mischtes liegt bei etwa 2,1. Das Reaktionsgemisch wird auf
35°C erwärmt.

Nach einer 20-minütigen Stickstoffspülung mit ca. 10 l/h
wird die Polymerisationsreaktion durch die Zugabe von
0,75 g $K_2S_2O_8$ = 0,5 % (alle Initiator Mengen sind bezogen
auf die Monomereinwaage) gestartet. Nach 1 Stunde werden
weitere 0,75 g $K_2S_2O_8$ = 0,5 %, bezogen auf die Monomerein-
waage, zugegeben. Nach 2 Stunden werden 1,5 g $K_2S_2O_8$ = 1 %
zugegeben. 4 Stunden nach dem Reaktionsstart wird das
Reaktionsgemisch gering viskos und es werden weitere 1,5 g
 $K_2S_2O_8$ = 1 % zugegeben. Nach 6 Stunden ist die Reaktion
beendet und es werden 11,19 g einer 50 %igen Natronlauge
zugegeben, um den pH-Wert von 1,9 auf 6,2 anzuheben.

Das erhaltene Endprodukt ist durch folgende Angaben
charakterisiert:

0214454

pH-Wert: 6,4
Konzentration: 24 Gew.-%
Viskosität (VT₂₄ Haake): 100 mPa's bei 25°C
Grenzviskosität (η): 0,32 g · dl⁻¹
(gemessen an einer 1 % NaCl-Lösung bei 25°C)

Die Polymerisate 2 bis 33, deren Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist, können analog zu Beispiel 1 hergestellt werden.

Beispiel 34

In einem 1 l-Polymerisationskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitrohr für Inertgas werden 324,3 g entionisiertes Wasser vorgelegt. Danach werden 34,9 g Ethylacrylat zugegeben. Diese Menge entspricht 0,3405 mol Ethylacrylat.

Anschließend werden

142,15 g einer 30 %igen wäßrigen Acrylamidlösung = 0,600 Mol und

37,8 g 1-Vinylpyrrolidon-2 = 0,3405 mol und

18,69 g Acrylsäure = 0,2594 Mol und

33,57 g einer 50 %igen Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropan natriumsulfonat (AMPS) = 0,0811 mol

zugegeben.

Diese Monomereinsatzmengen entsprechen einer Zusammen-
setzung von

21 mol-% Ethylacrylat,
37 mol-% Acrylamid,
21 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2,
16 mol-% Acrylsäure und
5 mol-% AMPS.

Als Kettenlängenregler wird Hydrochinon in einer Menge
von 6 g einer 1 %igen Lösung = 0,04 %, bezogen auf die
Gesamtmonomereinwaage, eingesetzt. Um eine bessere Ver-
teilung der nicht wasserlöslichen Monomeren zu erreichen,
wird eine Lösung des Tensids Genapol in einer Menge von
3,41 g einer 1 %igen Lösung = 0,1 % auf die Ethylacrylat-
einwaage zugegeben.

Nach dem Ende der Zugaben wird mit einer Geschwindigkeit
von 350 bis 400 UpM gerührt und es wird mit ca. 10 l/h
Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu
verdrängen. Diese Stickstoffspülung wird während der ge-
samten Reaktionszeit beibehalten. Der Restsauerstoffgehalt
beim Start der Polymerisation liegt vorteilhaft zwischen
1,2 und 1,8 ppm. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches liegt
bei etwa 2,8. Das Reaktionsgemisch wird auf 35°C erwärmt.

Nach einer 20-minütigen Stickstoffspülung mit ca. 10 l/h
wird die Polymerisationsreaktion durch die Zugabe von
0,75 g $K_2S_2O_8$ = 0,5 % (alle Initiator Mengen sind bezogen
auf die Monomereinwaage) gestartet. Nach 1 Stunde werden
weitere 0,75 g $K_2S_2O_8$ = 0,5 %, bezogen auf die Monomer-
einwaage, zugegeben. 4 Stunden nach dem Reaktionsstart

0214454

5 wird das Reaktionsgemisch gering viskos und es werden weitere 1,5 g $K_2S_2O_8$ = 1 % zugegeben. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet.

Das erhaltene Zwischenprodukt ist durch folgende Angaben charakterisiert:

10
pH-Wert: 2,6
Konzentration: 24 Gew.-%
Viskosität (VT_{24} Haake): 200 mPa's bei 25°C

15 Im Anschluß an die Polymerisation wird die Umsetzung des Polymerisats mit Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit durchgeführt.

20 Hierzu wird die Polymerlösung bei 20°C mit 15,31 g einer 50 %igen Natronlauge und 12,17 g 25 %ige Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,9 eingestellt.

25 Danach werden 20,66 ml einer 40 %igen Formaldehydlösung zugegeben und es wird unter ständigem Rühren auf 50°C aufgeheizt. Die Temperatur von 50°C wird 2 Stunden lang beibehalten.

30 Nun erfolgt eine Zugabe von 31,22 g $NaHSO_3$ und es wird auf 60°C Temperatur aufgeheizt.

Nach 1 Stunde bei 60°C ist die Reaktion beendet.

Die erhaltene Lösung kann direkt eingesetzt werden.

5 Die Polymerisate 35 bis 40, deren Zusammensetzung Tabelle 1 zu entnehmen ist, können analog zu Beispiel 34 hergestellt werden.

10 In der Tabelle I werden folgende Abkürzungen verwendet:

| | | |
|----|---------|--|
| 15 | AMPS: | 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäurenatrium-salz |
| | NVPY: | 1-Vinylpyrrolidon-2 |
| | AAM: | Acrylamid |
| 15 | EA: | Ethylacrylat |
| | IBA: | Isobutylacrylat |
| | TBA: | Tertiärbutylacrylat |
| | HEA: | Hydroxyethylacrylat |
| | HPA: | Hdroxypropylacrylat |
| 20 | VAC: | Vinylacetat |
| | VMACAM: | N-Vinyl-N-methylacetamid |
| | NVSA: | Natriumvinylsulfonat |
| | NASS: | Natriumstyrolsulfonat |
| | AS: | Acrylsäure |
| 25 | MAS: | Methacrylsäure |
| | MA: | Methacrylat |
| | HPMA: | Hydroxypropylmethacrylat |
| | HEMA: | Hydroxyethylmethacrylat |
| 30 | VCLT: | Vinylcaprolactam |

35

0214454

Tabelle 1

| Beispiel Nr. | mol% | Mon.1 | mol% | Mon.2 | mol% | Mon.3 | mol% | Mon.4 | mol% | Mon.5 | mol% | Mon.6 | Viskosität |
|-----------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|--------|------|-------|------|-------|------------|
| 1 | 15 | EA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 100 |
| 2 | 40 | EA | | | 32 | AMM | 10 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 3 | 15 | EA | 7 | VAC | 30 | AMM | 30 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 100 |
| 4 | 15 | EA | 7 | VAC | 30 | AMM | 20 | NVPY | 8 | AS | 20 | AMPS | 200 |
| 5 | 15 | EA | 7 | VAC | 28 | AMM | 20 | NVPY | 20 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 6 | 15 | EA | 7 | VAC | 24 | AMM | 16 | NVPY | 8 | AS | 30 | AMPS | 200 |
| 7 | 15 | EA | 7 | VAC | 16 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 30 | AMPS | 100 |
| 8 | 40 | EA | | | 20 | AMM | 10 | NVPY | 8 | AS | 22 | AMPS | 300 |
| 9 | 15 | EA | 7 | VAC | 43 | AMM | 10 | VMACAM | 8 | AS | 17 | AMPS | 1.400 |
| 10 | 15 | EA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | VMACAM | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 11 | 15 | HPA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 12 | 15 | EA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | MA | 10 | AMPS | 200 |
| 13 | 30 | EA | 7 | VAC | 32 | AMM | 20 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 14 | 10 | EA | 5 | VAC | 47 | AMM | 20 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 15 | 15 | EA | 7 | VAC | 50 | AMM | 10 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 400 |
| 16 | 15 | EA | 7 | VAC | 18 | AMM | 12 | NVPY | 8 | AS | 40 | AMPS | 200 |
| 17 | 15 | EA | 7 | VAC | 50 | AMM | 10 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 400 |
| 18 | | | 22 | EA | 36 | AMM | 21 | NVPY | 4 | AS | 17 | AMPS | 200 |
| 20 | 15 | MA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 100 |
| 21 | 15 | HEMA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 22 | 15 | HPMA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 23 | 15 | HEA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 24 | 15 | EA | 7 | VAC | 36 | AMM | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 900 |

0214454

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Beispiel Nr. | mol% | Mon.1 | mol% | Mon.2 | mol% | Mon.3 | mol% | Mon.4 | mol% | Mon.5 | mol% | Mon.6 | Viskosität |
|-----------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------------|
| 25 | 11 | EA | 11 | VPP | 36 | AAH | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 26 | 15 | EA | 7 | VPP | 36 | AAH | 24 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 27 | 7 | HEA | | | 44 | AAH | 17 | NVPY | 11 | AS | 17 | AMPS | 500 |
| 28 | 20 | VPP | 7 | VAC | 27 | AAH | 17 | NVPY | 19 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 29 | 8 | HEA | 23 | TBA | 26 | AAH | 15 | NVPY | 19 | AS | 9 | AMPS | 400 |
| 30 | | | 10 | TBA | 36 | AAH | 21 | NVPY | 23 | AS | 10 | NAVS | 200 |
| 31 | | | 17 | EA | 36 | AAH | 21 | NVPY | 21 | AS | 5 | AMPS | 700 |
| 32 | 11 | EA | 11 | VAC | 36 | AAH | 21 | NVPY | 11 | AS | 10 | AMPS | 200 |
| 33 | | | 15 | IBA | 36 | AAH | 21 | NVPY | 18 | AS | 10 | NAVS | 4.000 |
| 34 | 21 | EA | | VAC | 37 | AAH | 21 | NVPY | 16 | AS | 5 | AMPS | 200 |
| 35 | 21 | EA | | | 27 | AAH | 21 | NVPY | 11 | AS | 20 | AMPS | 100 |
| 36 | 15 | EA | 7 | VAC | 24 | AAH | 16 | NVPY | 8 | AS | 30 | AMPS | 200 |
| 37 | 15 | EA | 7 | VAC | 28 | AAH | 20 | NVPY | 20 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 38 | 40 | EA | | | 32 | AAH | 10 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |
| 39 | 15 | EA | 7 | VAC | 30 | AAH | 300 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 100 |
| 40 | 30 | EA | | | 32 | AAH | 20 | NVPY | 8 | AS | 10 | AMPS | 300 |

5 In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen werden die
erfindungsgemäßen Polymerisate mit bekannten Verfließ-
mitteln für Baustoffgemische verglichen. Bei dieser An-
wendung ist besonders wichtig, daß das Verfließmittel zu
10 einem möglichst ausgedehnten Verteilen der Fließestrich-
masse in dem betreffenden Raum führt.

Zur Messung dieses Verfließeffektes wird in anwendungs-
technischen Tests das sogenannte Ausbreitmaß unter stan-
dardisierten Bedingungen verwendet. Außerdem ist es beson-
15 ders wichtig, daß die Fließestrichmischung auch nach 1
Stunde noch ihre volle Wirksamkeit beibehält. Aus diesem
Grund wird das Ausbreitmaß nach 1 Stunden nochmals ermit-
telt. Das Ausbreitmaß nach 1 Stunde sollte im Idealfall
genau so groß sein wie das Ausbreitmaß sofort nach dem
20 Ansetzen der Fließestrichmischung. Um einen zügigen Bau-
fortschritt zu gewährleisten, muß der Fließestrich nach
16 Stunden (d.h. am Morgen des nächsten Arbeitstages)
begehrbar sein. Aus diesem Grund wird beim Labortest für
die Fließestrichanwendung die Aushärtung nach 16 Stunden
25 überprüft.

Der Fließestrichtest wird folgendermaßen durchgeführt:

Es wird folgende Rezeptur eingesetzt:

30
175 g Zement PZ 35
175 g Flugasche
725 g Sand mit einer Körnung von 0 bis 2 mm

35 insgesamt 1.075 g Feststoff

0214454

Die Zusatzmengen an Verfließmitteln (Polymerisaten) und
Entschäumer werden auf diese Feststoffmenge von 1.075 g
bezogen.

Es werden bei allen Anwendungsbeispielen folgende Zusätze
verwendet:

- 0,2 % Verfließmittel (100 Xig),
bezogen auf die Grundrezepturmenge
- 0,1 % Entschäumer SB 2030 S,
bezogen auf die Grundrezepturmenge

Die Wassermenge richtet sich nach der Fließfähigkeit des
Estrichs. Man geht von 105 ml Anfangsgesamtwassermenge aus
und dosiert je nach Bedarf zu. In dieser Anfangsgesamtwas-
sermenge ist das Wasser enthalten, daß das Polymerisat mit
seiner Lösung mitbringt.

Durchführung des Tests

Der Sand, der Zement und die Flugasche werden in einem
Labormischer 2 min trocken gemischt. Die Polymerlösung,
der Entschäumer und das Wasser werden in ein Becherglas
eingewogen, verrührt und danach in die homogene Trocken-
mischung aus Sand, Zement und Flugasche gegeben, wobei die
Trockenmischung gerührt wird.

Nach 2 min wird der Mischvorgang unterbrochen und man
beurteilt die Probe danach, ob die Oberfläche innerhalb
von 15 bis 30 sec völlig glatt verfließt. Falls diese
Eigenschaft noch nicht erreicht ist, wird Wasser in einer

5 Abstufung von 5 ml zugegeben und anschließend wird diese
Wassermenge 1 min verrührt. Danach wird der Rührvorgang
wieder unterbrochen und es wird wieder beurteilt, ob die
Oberfläche innerhalb von 15 bis 30 sec ganz glatt ver-
fließt. Kurz vor dem Erreichen dieses völlig glatten Ver-
fließens wird das Wasser nur noch in Schritten von 1 ml
10 zugegeben.

Die Wassermenge, die benötigt wird, um ein völlig glattes
Verfließen zu erreichen, sollte möglichst gering sein, um
eine Ribbildung im Estrich zu vermeiden.

15 Nach dem Erreichen eines völlig glatten Verfließens wird
das Ausbreitmaß bestimmt. Bis zu diesem Zeitpunkt muß der
Estrich insgesamt 10 min gerührt worden sein. Im Anschluß
erfolgt die Bestimmung des Ausbreitmaßes.

20

Bestimmung des Ausbreitmaßes

Ein Kunststoffzylinder mit einem Durchmesser von 7 cm und
einer Höhe von 8,5 cm, der in der Mitte einer Kunststoff-
25 schale mit einem Durchmesser von 32 cm steht, wird mit dem
Fließestrich vollgefüllt. Danach wird der Kunststoffzylinder
angehoben, so daß der Fließestrich auseinanderfließen
kann. Nach 3 min wird durch mehrere Messungen der durch-
schnittliche Durchmesser des ausgebreiteten Fließestrich-
30 fladens bestimmt. Dieses Maß gibt das Ausbreitmaß an. Beim
Verfließen des Estrichs wird auch gleichzeitig dessen
Oberfläche beurteilt, die möglichst glatt sein sollte. Das
Verfließen des Estrichs sollte auch möglichst zu einer
runden Form führen.

35

Nach Bestimmung des Ausbreitmaßes wird die gesamte Estrichmasse in einen Polystyrolbecher gefüllt und 1 Stunde lang stehengelassen. Nach dieser Zeit, die von der Zugabe der Polymerlösung zur Trockenmischung an gerechnet wird, wird die Oberfläche des Estrichs auf eine evtl. Hautbildung geprüft. Anschließend wird der Estrich gut durchgerührt, wobei man beurteilt, ob der Estrich schon weitgehend abgebunden ist. Der Estrich sollte durch Rühren wieder gut fließfähig zu machen sein.

Im Anschluß bestimmt man wieder, wie oben beschrieben, das Ausbreitmaß und beurteilt die Oberfläche.

Zum Abschluß wird eine Probe von 100 g Estrich in einen Polystyrolbecher gefüllt und diese Probe läßt man 16 Stunden aushärten.

Prüfung der Aushärtung

Die Aushärtung der Probe wird geprüft, indem man mit dem Finger fest auf die Oberfläche drückt. Gibt die Oberfläche des Estrichs nach, so ist er nicht begehbar. Dies ist ein grober Vortest.

Zusätzlich wird die Aushärtung mit einem Nadelgerät nach Vickert überprüft. Hierbei wird untersucht, ob eine Metallnadel mit einem Durchmesser von ca. 1 mm, die mit einem Gewicht von 300 g belastet ist, in die Probe eindringt. Es werden 10 Messungen durchgeführt und aus diesen Messungen wird der Mittelwert der Eindringtiefe bestimmt. Der Estrich wird dann als ausgehärtet betrachtet, wenn die Nadel bei keiner der 10 Messungen in den Estrich eindringen konnte.

Für die Untersuchungen wurden folgende Proben eingesetzt:

- 5
- A. Mischpolymerisat (erfindungsgemäß), bestehend aus
15 mol-% Ethylacrylat, 7 mol-% Vinylacetat, 36 mol-%
Acrylamid, 24 mol-% 1-Vinylpyrrolidon-2, 8 mol-%
10 Acrylsäure und 10 mol-% AMPS (Beispiel 1, Tabelle
1).
- B. Modifiziertes Mischpolymerisat (erfindungsgemäß),
hergestellt in der Zusammensetzung 21 mol-% Ethyl-
acrylat, 37 mol-% Acrylamid, 21 mol-% 1-Vinylpyrro-
11 lidon-2, 16 mol-% Acrylsäure und 5 mol-% AMPS. Dieses
Polymerisat wurde nach der Polymerisation noch mit
Formaldehyd und Natriumhydrogensulfit umgesetzt
(Beispiel 34, Tabelle 1).
- 20 C. Handelsübliches Melamin-Formaldehyd-Kondensations-
produkt für den Einsatz als Betonverflüssiger vor-
gesehen (Vergleichsprodukt).

25 In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen
mit diesen Produkten und mit den Verfließmitteln gemäß
Beispiel Nr. 2, 3, 5, 9, 11, 15, 16 und 22 zusamme-
stellt:

30

35

Tabelle 2

**Verfließ-
mittel** **Wasserverbrauch** **Ausbreitmaß
unmittelbar
nach dem An-
setzen des
Estrichs** **Ausbreitmaß
1 h nach der
Zugabe des Ver-
fließmittels** **Bemerkungen zum Ver-
fließen nach 1 h** **Aushärtung ermittelt
nach Vickert**

| | in ml | in ml | in ml | | |
|---------|-------|-------|-------|---|-------------|
| A | 129 | 250 | 265 | durch Rühren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation | ausgehärtet |
| B | 123 | 245 | 230 | durch Rühren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation | ausgehärtet |
| C | 140 | 165 | 165 | nicht fließfähig, un- ebene Oberfläche, starke Wölbung des Estrichfladens | ausgehärtet |
| Bsp. 2 | 128 | 250 | 230 | durch Rühren leicht zu verflüssigen; fließt glatt ohne Sedimentation | ausgehärtet |
| Bsp. 3 | 128 | 240 | 225 | " | " |
| Bsp. 5 | 125 | 265 | 225 | " | " |
| Bsp. 9 | 131 | 245 | 210 | " | " |
| Bsp. 11 | 126 | 250 | 240 | " | " |
| Bsp. 15 | 124 | 260 | 255 | " | " |
| Bsp. 16 | 112 | 255 | 230 | " | " |
| Bsp. 22 | 129 | 190 | 210 | " | " |

0214454

0214454

- 5 Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen zeigen eindeutig die überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verfließmittel gegenüber dem Vergleichsprodukt C.
- 10 Mit den erfindungsgemäßen Produkten werden sehr viel höhere Ausbreitmaße unmittelbar nach dem Ansetzen des Estrichs erreicht als mit dem Vergleichsprodukt C. Die erfindungsgemäßen Produkte verfließen vorteilhafterweise völlig
- 15 C auch mit der höheren Wassermenge nur zu einem unebenen Verfließen des Estrichfladens führt, der zudem noch eine Wölbung aufweist.

- 20 Besonders deutlich wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Produkte bei der Bestimmung des Ausbreitmaßes 1 Stunde nach der Zugabe des Verfließmittels.

- 25 Hier weisen beide erfindungsgemäßen Produkte noch das unwesentlich veränderte hohe anfängliche Ausbreitmaß auf und bewirken ein völlig glattes Verfließen des Estrichs ohne Sedimentation.

- 30 Das Vergleichsprodukt C hingegen ist nicht fließfähig und führt zu einem Estrichfladen mit unebener Oberfläche und einer starken Wölbung.

- 35 Die erfindungsgemäßen Produkte erreichen also eine weitaus höhere Wirksamkeit als die bisher bekannten Produkte und stellen somit eine wesentliche Verbesserung des Standes der Technik dar.

0214454

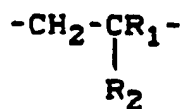
Patentansprüche

5

1. Wasserlösliche Copolymerisate, die zu

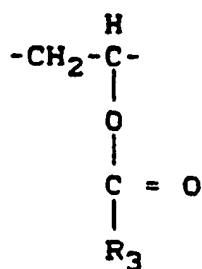
1) 5 bis 50 mol-% aus Resten der Formel I

10



2) 0 bis 20 mol-% Resten der Formel II

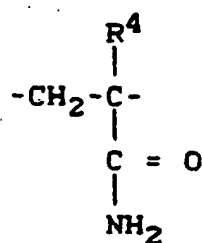
15



20

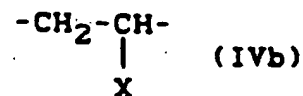
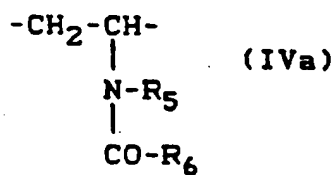
3) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel III

25



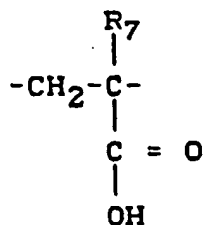
4) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel IVa oder IVb

30

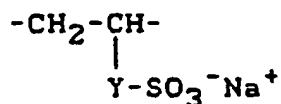


35

5) 2 bis 50 mol-% Resten der Formel V



6) 5 bis 50 mol-% Resten der Formel VI



bestehen, wobei in den Resten I bis VI

R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R_2 eine Alkoxycarbonylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Ethyloxy-, eine Isobutyloxy- oder tert. Butyloxy-carbonylgruppe, eine Alkanoyloxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine β -Hydroxyalkoxycarbonyl mit 2 oder 3 C-Atomen,

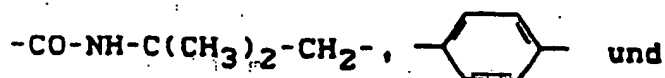
R_3 eine Methyl- oder eine Ethylgruppe,

R_4 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R_5 und R_6 gleich oder verschieden, Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe oder gemeinsam einen Trimethylen- oder Pentamethylenring bilden,

R_7 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

Y eine kovalente Bindung oder eine Gruppe der Formel



X ein Imidazol- oder Carbazolrest bedeuten und wobei die Summe aus 1) bis 6) immer 100 mol-% ergeben muß.

2. Wasserlösliche Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- 1) 10 bis 40 mol-% Resten der Formel I
- 2) 0 bis 15 mol-% Resten der Formel II
- 3) 20 bis 50 mol-% Resten der Formel III
- 4) 10 bis 40 mol-% Resten der Formel IVa oder IVb
- 5) 5 bis 30 mol-% Resten der Formel V
- 6) 5 bis 30 mol-% Resten der Formel VI

bestehen.

3. Wasserlösliche Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von Ethylacrylaten, Vinylacetat, Acrylamid, 1-Vinyl-2-pyrrolidon, Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ableiten und gegebenenfalls mit Formaldehyd und Na-bisulfit umgesetzt sind.

4. Baustoffmischungen, insbesondere Estrichmischungen, auf Basis Zement, Sand und Flugasche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verfließhilfsmittel die Copolymerisate nach Ansprüchen 1 oder 3 enthalten.

0214454

- 5 5. Baustoffmischungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Verfließhilfsmittel in Mengen von 0,05 - 1 Gew.-%, bezogen auf Feststoffe, enthalten.
- 10 6. Baustoffmischungen nach Ansprüchen 3-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Verfließhilfsmittel in Mengen von 0,15 - 0,4 Gew.-% enthalten.

15

20

25

30

35

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 214 454
A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86110675.5

51 Int. Cl.: **C 08 F 220/56, C 08 F 226/02,**
C 08 F 220/06, C 04 B 24/26

22 Anmeldetag: 01.08.86

30 Priorität: 14.08.85 DE 3529095

71 Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft, Postfach,
D-3030 Walsrode 1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.03.87
Patentblatt 87/12

72 Erfinder: Lange, Werner, Dr., Im Heidfeld 18,
D-2722 Visselhövede (DE)
Erfinder: Höhl, Frank, Brochdorf 52,
D-3044 Neuenkirchen (DE)
Erfinder: Szablowski, Klaus, Dr., Claudiusstrasse 5,
D-3030 Walsrode 1 (DE)

64 Benannte Vertragsstaaten: AT DE FR IT NL

68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 16.06.87 Patentblatt 87/25

74 Vertreter: Zobel, Manfred, Dr. et al, c/o BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen (DE)

54 Wasserlösliche Copolymerisate und deren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche
Copolymerisate auf Basis von Acrylsäurederivaten und de-
ren Verwendung als Baustoffhilfsmittel.

EP O 214 454 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0214454

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 0675

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|-----------------------------------|---|--|---|---|---|---------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|--|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) | | | | | | | | | | | | | | |
| A | EP-A-O 044 508 (CASSELLA) ----- | | C 08 F 220/56 C 08 F 226/02 C 08 F 220/06 C 04 B 24/26 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | C 08 F | | | | | | | | | | | | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 20-03-1987 | Prüfer CAUWENBERG C.L.M. | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table> | | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund | | O : mündliche Offenbarung | | P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A : technologischer Hintergrund | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O : mündliche Offenbarung | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P : Zwischenliteratur | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.